

低 電力用 CO가스 感知素子

(CO Gas Sensors Operating at Relatively Low Temperature)

李 聖 弼*, 李 龍 鉉*, 李 德 東*, 孫 炳 基*

(Sung Pil Lee, Yong Hyun Lee, Duk Dong Lee and Byung-Ki Sohn)

要 約

SnO_2 와 鹽化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 混合하여 이를 熱處理함으로써 비교적 낮은 溫度에서 動作하는 CO가스 感知素子を 製造하였다. 製造된 素子は 40°C 以下에서 正抵抗特性을 나타내었고 40~200°C 溫度 領域에서 負抵抗特性을 나타내었다. 또한 SnO_2 와 Pt의 重量比가 99.5對 0.5일때 CO가스에 대한 感도가 가장 높았으며 CO가스에 대한 選擇性도 우수함을 알 수 있었다. 最適動作溫度는 50~80°C 이며, 1,000ppm의 CO가스에 대한 應答時間은 15秒 정도였다. 濕度에 대한 依存性은 SnO_2 와 Pt의 混合粉체에 疏水性실리카를 添加함으로써 줄일 수가 있었고 이러한 素子を 利用하여 CO가스를 檢知할 수 있는 警報裝置를 製作하였다.

Abstract

SnO_2/Pt CO gas sensors operating at relatively low temperature were fabricated, and their performance characteristics were measured. When the mixing weight ratio of SnO_2/Pt was 99.5/0.5, a good sensitivity to CO gas was obtained. And the experimental results were in consistent with the gas sensing model. The optimum operating temperature range of the fabricated devices was 50-80°C and the response time was 15 sec. at 80°C in 1000 ppm CO ambient. The humidity dependence of sensitivity to CO gas could be reduced by adding hydrophobic silica to the mixture of SnO_2 and Pt. For the practical application of the fabricated devices, a CO gas alarming system has been developed.

I. 序 論

最近, 室內空氣 및 大氣의 汚染 등으로 有毒가스 檢知素子の 需要가 增大됨에 따라 感度, 信賴度 및 經濟性이 높은 가스檢知素子の 開發이 緊要하게 되었다. 특히 우리 나라에서 一酸化炭素가스 事故가 하나의 큰 社會問題로 擡頭됨에 따라 이를 豫防할 수 있는 半導體 가스檢知素子の 開發 및 그 應用에 대한 關心이 漸高되고 있다. 1969年 N. Taguchi가 IV-VI族 酸化物半導體

체인 SnO_2 를 主物質로 한 TGS(Taguchi Gas Sensor)¹⁾를 實用化한 이래 가스檢知素子에 관한 研究가 活潑히 이루어져 왔고,^{2,3)} 여기에 적당한 添加物을 넣어 CO가스에 대한 選擇性을 높이기 위한 研究도 進行되어 왔다.^{4,5)} 지금까지의 素子は 動作溫度를 200~300°C 정도로 유지해야 하는데,^{6,7)} 이 動作溫度를 낮춤으로써 電力消耗을 줄이는 것은 에너지節約面에서 매우 중요하다. 그런데 動作溫度를 낮추면 濕度依存性이 문제기 되므로 濕度依存性이 작고 室溫에서 作動하는 가스感知素子の 開發은 바로 低電力用 가스검지소자 開發의 關鍵이라 생각된다.

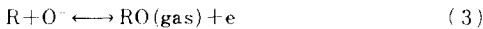
本 實驗에서는 主物質인 SnO_2 에 鹽化白金酸(H_2PtCl_6

*正會員, 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook National Univ.)
接受日字: 1986年 8月 21日

6H₂O)을 微量添加하여 熱處理함으로써 비교적 낮은 온도에서도 動作할 수 있는 CO가스感知素子を 製造하였으며 이들의 CO가스에 대한 感度, 溫度效果, 氣壓依存性 및 選擇度 등 그 動作特性을 調査하였다. 그리고 濕도에 대한 影響을 줄이기 위해서 疏水性실리카를 添加하여 濕度依存性を 測定하였다.

II. 理 論

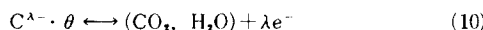
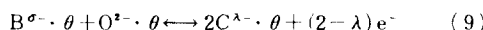
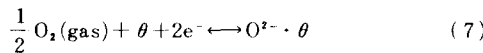
半導體 金屬氧化物이 주위 가스와의 相互作用에 의해 導電率을 변화시킨다는 사실은 오래 전부터 연구되어 왔다.^[5] 특히 가스센서물질에 주로 이용되는 n-形金屬氧化物인 SnO₂나 ZnO는 表面이 非化學量論의인 상태이며 이 表面은 이온화된 表面역셉터에 의해 物理的吸着으로 報償되어 진다. 주로 이온화된 吸着酸素에 의해 物理吸着된 表面과 주위 가스들과의 相互作用은 電子의 化學電位(chemical potential)를 변화시키고 이것은 導電率變化로 나타내어 진다.^[7] 이온화된 酸素와 還元性가스가 같이 反應할 때는 아래의 式이 成立된다.



質量作用의 法測과 比例法測에 의하여 平衡상수를 구하면 가스가 민감한 영역에서의 도전율은 power law에 의해 아래 식으로 표시된다.

$$\sigma \propto P^{\beta}(R), \quad \beta = \frac{1}{2} \quad (6)$$

또한 SnO₂에 Pt를 添加하였을 때 가스와 Pt-SnO₂ 表面과의 反應에 의해 도전율을 증가시키는 현상은 Pt 表面에 吸着된 산소와 가스가 反應하여 生成된 反應物이 SnO₂의 表面으로 移動하여 SnO₂의 表面酸素와 다시 反應하여 傳導狀態의 電子가 生成되는 化學的相互作用으로 설명할 수 있다.^[8] 이것은 表 1에 나타난 바와 같이 spill over 現象^[4]으로 알려져 있으며 化學反應式으로 표시하면



로 된다. 여기서 θ 는 吸着 site이고, A는 感知가스分子 그리고 B와 C는 吸着된 中間狀態를 나타낸다. 이

것은 그림 1에 圖示되어 있다. 그림 1(a)는 Pt의 表面에서 生成된 中間狀態(B)가 SnO₂ 表面의 酸素(O²⁻)와 結合하여 電子를 生成하는 것을 나타내고 (b)는 Pt 表面의 산소(O²⁻)와 結合하여 電子가 傳導에 寄與하지 못하는 것을 나타낸 것이다. SnO₂에 첨가된 Pt는 촉매로써 공기중의 산소를 쉽게 物理吸着하여 SnO₂와 가스의 反應에 필요한 活性化에너지를 낮추는 작용을 한다.

표 1. 感知 機構

Table 1. Sensitization mechanism.

	Role of additives	Origin of conductivity change	Applicable systems
Chemical interaction	Activation and spillover of reactants (and oxygen)	Change of oxidation state of SnO ₂	Pt-SnO ₂ , Pd-SnO ₂
Electronic interaction	Electron donors or acceptors to or from SnO ₂	Change of oxidation state of additives	Ag-SnO ₂

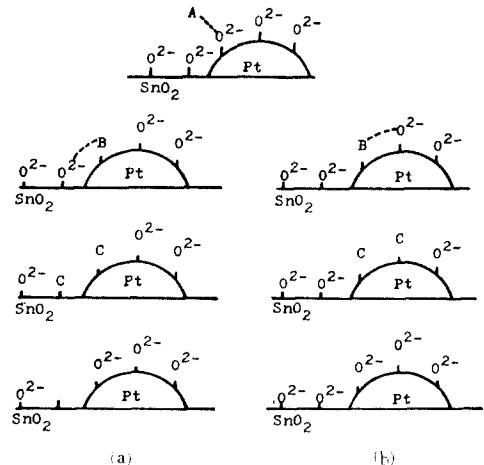


그림 1. 가스感知 機構 모델
Fig. 1. A model for gas sensing mechanism.

III. 實 驗

1. 素子の 製造

그림 2는 CO가스 感知素子の 製造工程을 나타낸 것이다. 本 實驗에서는 素子の 製造를 위해 主物質로서 SnO₂를, 添加劑로 鹽化白金酸(H₂PtCl₆ · 6H₂O)을 使用하였다. 主物質인 SnO₂에 여러가지 重量比로 Pt를 添加하기 위하여 염화백금산을 混合하여 充分히 섞은 후, 600°C에서 10時間 동안 空氣中에서 熱處理하였다. 이때 溫度上昇率은 20°C/min로 하였고, 5°C/min로 冷却하

었다. 이것을 agate mortar로 粉末을 만든 후, 2ton/cm²의 壓力으로 圓板型 tablet(직경 10mm, 두께 1mm)을 만들고 다시 400~900°C에서 1~10時間 동안 熱處理하였다. 이때의 온도상승율과 하강율은 앞의 과정과 같이 하였다. 이 素子의 表面에 1mm의 間隔을 두고 金을 蒸着시켜 電極을 形成하였다.

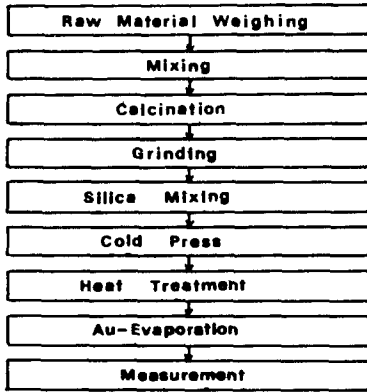


그림 2. 소자의 제조과정
Fig. 2. Process sequence for devices.

濕度依存性を 調査하기 위해 만든 素子는 위의 과정에서 처음 열처리가 끝난 粉末을 100°C에서 1時間 동안 空氣中에서 乾燥시킨 후, 실리카를 混合하여 製造하였다. 이때 실리카의 混合媒劑(binder)로서 에틸아세테이트에 에틸세루오오스를 3wt% 섞은 용액을 사용하였다. 疏水性실리카의 製造는 그림 3과 같은 裝置를 利用하여 親水性실리카를 450°C, 10⁻⁴Torr에서 4時間 동안 活性化시킨 후, 250°C로 실리카의 온도를 維持하면서 TMCS(trimethyl chlorosilane, (CH₃)₃SiCl) 蒸氣상태에서 2時間 동안 處理함으로써 만들었다.⁹⁾

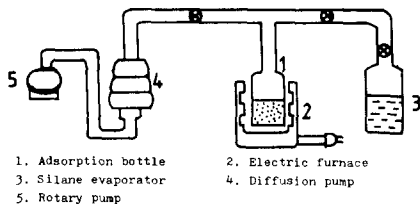


그림 3. 사이렌-실리카 처리장치
Fig. 3. Silane-silica treating apparatus.

2. 特性 測定

그림 4는 製造된 素子의 特性測定 裝置圖이다. 密閉된 箱子內에 素子를 固定한 후, 素子와 負荷抵抗을 直

列로 연결하여 가스를 注入하고 부하저항의 兩端에 나타난 電壓의 變化를 Y-t 記錄計로 읽어 素子의 저항變化를 알 수 있었다.¹¹⁾ 그리고 箱子內의 濕度變化에 따른 素子의 特性을 測定하기 위해 箱子內을 열고 加濕器로 濕한 空氣를 넣은 후 두꺼비를 닫고 箱子內의 公기를 뽑았다. 이때 반대편에서 들어오는 공기는 濃한 硫酸과 실리카겔을 통과시켜 乾燥한 공기가 들어오게 하였다. 箱子內에 있는 毛髮濕度計가 願하는 濕도를 가르키면 콰를 닫고 팬을 돌려 箱子內의 公기가 充分히 섞히도록 한 뒤 測定하였다.

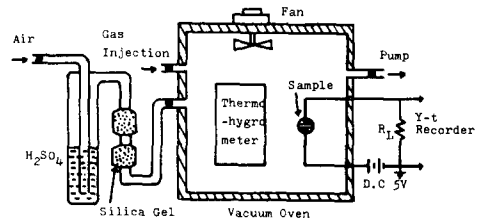


그림 4. 特性測定 裝置圖
Fig. 4. Schematic drawing of the apparatus for measurement.

IV. 結果 및 考察

특정가스를 注入하지 않았을 때 공기중에서 素子의 溫度特性을 그림 5에 나타내고 있다. 20°C에서 40°C까지는 正抵抗特性을 나타내고 있는데 40°C 이하에서는 SnO₂가 解離되어 전도의 원인이 되는 결함의 生成은 적고 格子組織과 結晶境界에 의하여 생기는 電子散亂의 結果로 저항이 증가하게 된다.¹²⁾ 또한 40°C 이상의 온도영역에서는 負抵抗特性을 나타내며 曲線의 기울기가 커짐을 볼 수 있다. 이는 溫度가 增加할 수록 素子에 加해지는 熱에너지의 增加로 因해 電導帶에 이르는 電子數가 增加되는 一般的인 半導體의 性質 및 SnO₂에서 溫度上昇에 따라 酸素의 離脫이 용이해져 生成된 過剩 Sn이온이 導電에 寄與하는 것으로 說明될 수 있다.¹²⁾

그림 6은 熱處理 溫度變化에 따른 密度變化를 측정 한 것이다. 열처리 온도가 300°C에서 500°C로 증가함에 따라 密度가 높아졌으며 500°C에서 900°C까지는 별다른 변화가 나타나지 않았다. 그러나 이론밀도인 6.95까지 도달하지 않는 것으로 보아 氣孔이 存在함을 알 수 있었다.

그림 7은 열처리조건을 500°C, 5時間으로 하고 Pt의 重量比를 0~1.0wt%로 各各 달리하여 만든 素子의 CO가스 濃도에 따른 컨덕턴스變化를 나타낸 것이

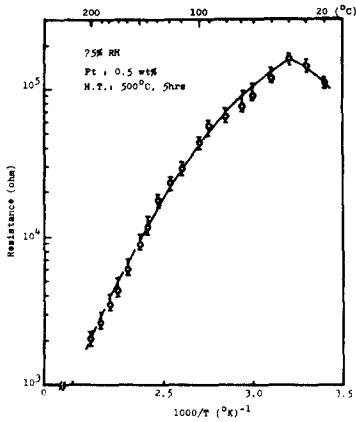


그림 5. 素子の 温度依存性
Fig. 5. Temperature dependence on the resistance of the devices.

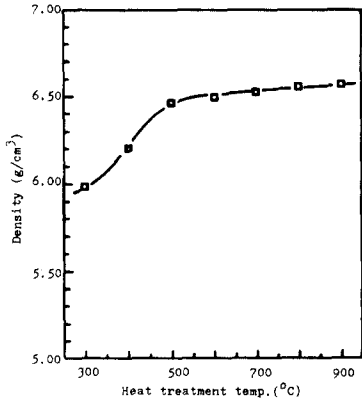


그림 6. 熱處理溫度에 따른 密度變化
Fig. 6. Density vs. heat treatment temperature.

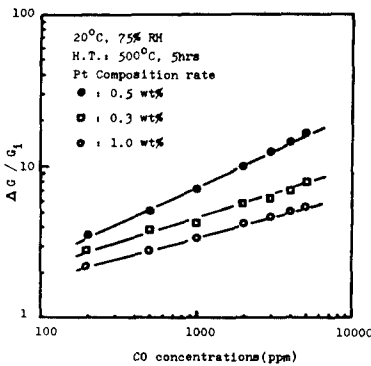


그림 7. Pt含量 變化에 따른 素子の 感度特性
Fig. 7. Sensitivity characteristics for various Pt contents.

다. SnO₂에 CO가스가 吸着될 때의 反應式을 컨덕턴스 變換으로 나타내면 다음과 같다.¹¹⁾



윗 식에 質量作用의 法則과 化學量論의 性質을 利用하여

$$[\text{CO}^+] = [e^-] \quad (13)$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{1}{2} [e^-] \quad (14)$$

$$[e] \propto [\text{CO}]^{1/2} \quad (15)$$

$$[e] \propto [\text{CO}]^{2/3} \quad (16)$$

의 關係를 얻을 수 있다. 素子の 컨덕턴스는 移動電子의 數와 比例하므로

$$G_i \propto \mu [e_i] \quad (17)$$

가 된다. 여기서 G_i는 가스를 넣지 않았을 때의 초기 컨덕턴스이고 μ는 電子의 移動度이며 [e_i]는 가스를 넣지 않았을 때의 초기 전자농도이다. 이동도가 一定 하다고 가정할 때

$$G_r = (G_i + \Delta G) \propto \mu [e_i + \Delta e] \quad (18)$$

$$\Delta G = G_r - G_i \quad (19)$$

가 된다. 여기서 G_r는 가스를 넣고 난 후의 컨덕턴스 이다. (17)~(19)式으로 부터

$$\Delta G/G_i \propto [\Delta e] \propto [e] \quad (20)$$

가 되고 (15), (16) 및 (20)式으로부터 아래의 關係가 각각 얻어진다.

$$\Delta G/G_i \propto [\text{CO}]^{1/2} \quad (21)$$

$$\Delta G/G_i \propto [\text{CO}]^{2/3} \quad (\text{O}_2\text{분위기}) \quad (22)$$

그림 7에서 Pt의 含量이 0.5wt%일때 (21)式과 같이 CO가스 농도의 1/2乘에 比例함을 알 수 있다.

다음은 열처리시간을 5時間으로 固定하고 열처리온 도를 400°C~800°C로 變化시켰을 때 CO가스에 대한 소자의 감도특성을 조사하였다. 그림 8에서 볼 수 있 듯이 500°C에서 열처리한 素子の 感도가 가장 높음을 알 수 있었고, 700°C 이상의 온도에서 열처리한 소자 는 감도가 급격히 떨어졌다. 이것은 700°C 이상의 온 도에서 素子表面에 부분적인 玻璃化(vitrification) 현 상이 생기기 때문에 表面吸着 site가 급격히 감소하고,¹⁴⁾ 공기중의 산소가 800°K에서 Pt에 확산되어 subsurface 에 PtO_x나 PtO₂를 형성하기 시작하여 Pt의 촉매현상 을 저지시키기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 이러한

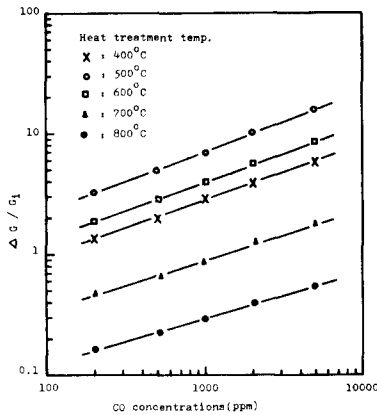


그림 8. 熱處理溫度에 따른 感度特性
 Fig. 8. Device characteristics for heat treatment temperatures.

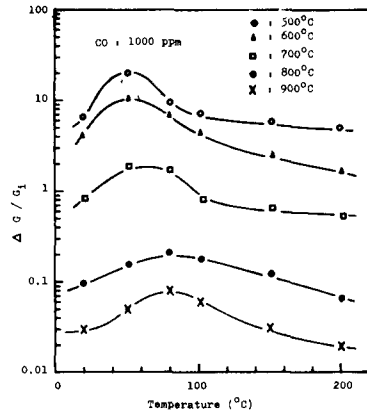


그림 9. 測定溫度에 따른 感度特性
 Fig. 9. Characteristics for device operating temperatures at 1,000ppm CO concentration.

subsurface의 酸素은 表面에 흡착된 산소와는 달리 Pt와 강하게 결합되어 있어 진공상태에서 1,100°K 로 가열해야만 탈착되어진다.^[15]

열처리시간에 따른 감도변화를 비교해 본 결과 열처리시간이 2時間 이하에서는 주위의 溫度나 濕度의 영향이 심하여 온도에 따른 저항특성의 측정이 불가능하였고, 感度特性의 再現性이 없었다. 그러나 3~10時間에서는 感度의 차이가 거의 나타나지 않았으며 再現性도 있었다. 粉末을 加壓成形한 후 열처리하면 서로 接한 粉末의 境界에서 原子는 熱振動을 일으키고 이때 어느 한 粉末表面의 原子가 다른 粉末表面에 있는 原子의 振動領域으로 들어가면 그 原子는 양쪽 粉末에 屬하게 되어 凝着(cohesion)이 일어난다.^[16] 그러나 열처리시간이 짧으면 加熱에 의해 粉末粒子 相互表面 사이에서 凝着이 완전히 일어나지 못하여 壓粉體의 強度가 감소하고, 表面의 均質性이 떨어지기 때문에 不安한 性질을 나타낸 것이라 생각된다. 그러므로 本 實驗에서의 열처리시간은 5時間으로 固定하였다.

그림 9는 측정온도의 변화에 따른 감도특성을 나타낸 그림이다. 500°C, 600°C, 그리고 700°C에서 열처리한 소자는 50°C 근방에서 가장 높은 감도를 나타냈으며, 800°C와 900°C에서 열처리한 소자는 80°C 근방에서 가장 높은 감도를 보였다. 이것은 700°C 이하에서 열처리한 소자는 그림 1에서 처럼 Pt의 촉매효과에 의해 50°C 근방에서 감도가 최대로 나타났으며, 그 이상의 온도에서 열처리한 소자는 전술한 바와 같이 표면 유리화^[14]와 subsurface에 형성된 PtO_x나 PtO₂에 의해 흡탈착 현상이 감소하여 CO가스와 반응하기 위한 活性化에너지를 많이 필요로 하기 때문에 소자유지 온

도가 증가하는 것이라 생각된다.^[15]

다음은 素子周圍의 壓力變化에 따른 컨덕턴스변화를 그림10에 나타내고 있다. 壓力이 감소함에 따라 素子表面의 酸素가 쉽게 離脫되어 酸素空孔이 증가함으로써 컨덕턴스도 증가하게 된다.^[12]

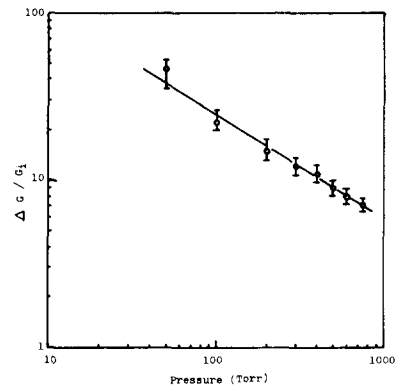


그림10. 素子の 周圍壓力 依存性
 Fig. 10. Ambient air pressure dependence on conductance variations.

製造된 素子の 다른 가스들에 대한 感度を 比較하여 素子の 選擇性을 調査하기 위하여 H₂, CH₄, C₃H₈, O₂ 및 N₂ 가스에 대한 反應을 보았다. 메탄, 프로판, 산소 및 질소가스에 대해서는 10,000ppm까지 反應하지 않았고 水素가스에 대해서는 2,000ppm부터 反應을 보이기 시작했다. 그림11은 CO가스와 H₂가스 농도에 따른 컨덕턴스변화를 비교한 것이다.

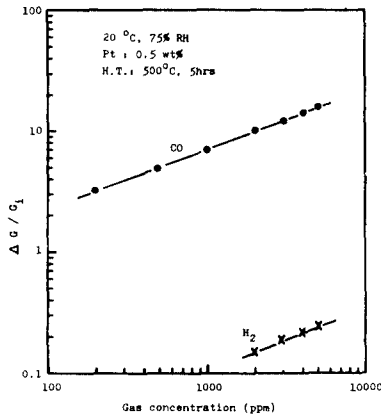


그림11. CO와 H₂가스의 감도비교
 Fig. 11. Sensitivities of the device for CO and H₂ gas at 20°C ambient temperature.

다음은 素子の 濕度依存性を 알아보기 위해서 바인더로서 실리카를 사용하여 素子の 濕度變化에 따른 感度を 測定하였다. 실리카를 넣지 않거나 親水性실리카를 사용하면 水酸基가 表面의 酸素를 점유하여 CO 가스의 結合 site를 줄이고 水分子의 吸脱着을 유발시킨다.¹⁾ 그러므로 親水性실리카의 水酸基를 메틸기로 치환한 疏水性실리카를 添加하여 濕도에 대한 영향을 줄였다. 그림12에서 疏水性실리카를 添加한 素子は 濕도에 따라 感度變化가 크게 나타나지 않음을 알 수 있다.

그림13은 素子の CO가스에 대한 應答特性을 나타내고 있다. 橫軸은 時間을 나타내며, 縱軸은 測定回路의 負荷抵抗 兩端의 전압을 Y-t 記錄計로 測定한 전압의 값이다. 실리카를 넣지 않은 素子の 경우 CO가스를注

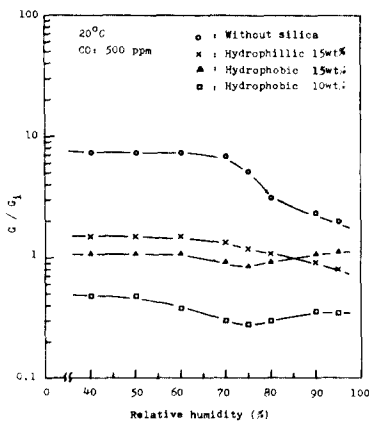


그림12. 濕도에 따른 素子の 感度變化
 Fig. 12. Sensitivities of samples as a function of atmospheric humidity.

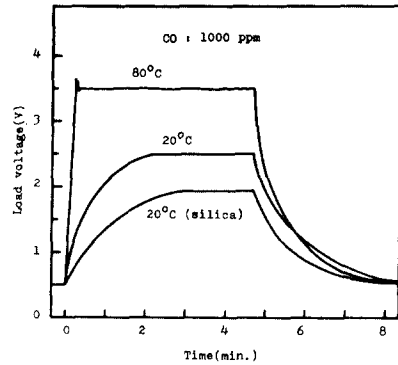


그림13. 세라믹형 가스感知素子の CO 가스에 대한 應答特性
 Fig. 13. Response to CO gas for ceramic type gas sensors.

入하고 飽和值에 到達하는 時間이 素子の 動作溫度가 20°C에서 약 2分, 80°C에서 약 15秒 정도였고 疏水性 실리카를 15w% 添加한 素子の 20°C에서의 應答時間은 약 3分이었다. 그리고 CO가스를 排氣시킨 후 원래의 상태로 회복되는 時間은 各 條件에서 다같이 약 3分 정도였다. 이때의 CO가스 濃도는 1,000ppm으로 일정하게 유지하였다.

V. 가스警報裝置의 製作

製造한 가스感知素子を 利用하여 그 警報裝置를 製作하였다. 그림14(a)는 製作한 가스경보장치의 블록 다이아그램이다. 感知素子에 가스가 吸着되어 그 저항 값이 변하면 比較器의 出力이 릴레이를 구동시켜 外部 負荷(환풍기)를 제어하며 구형과 발진회로가 동작되어 램프가 점멸되고 단속적인 경보음을 울린다. 110V 交流電壓을 直流 5V로 변환하여 이 回路의 전원으로 하고 停電이 되었을 경우에도 내장된 니켈-카드뮴 축전 지로 3時間 가량 動作이 가능하도록 하였다. 외부온도 변화 및 전원전압이 감소될 경우 보상기능이 있으며 축전지전압이 일정치 이하가 되면 연속경보음이 울리도록 設計하였다. 그림14(b)는 가스경보장치 의 상세한 회로도이다. 이 경보장치를 利用하여 檢知 가능한 가스농도는 100ppm 정도이며 동작점의 調節에 따라 감도를 조절할 수 있다.

VI. 結 論

SnO₂에 Pt를 添加하여 熱處理함으로써 CO 가스에 反應하는 세라믹形 半導體 가스感知素子を 製造하였다. 本 實驗에서는 SnO₂에 Pt를 0.5wt% 添加시켜 500°C에서 5時間 熱處理한 경우, 200ppm에서 3.5,

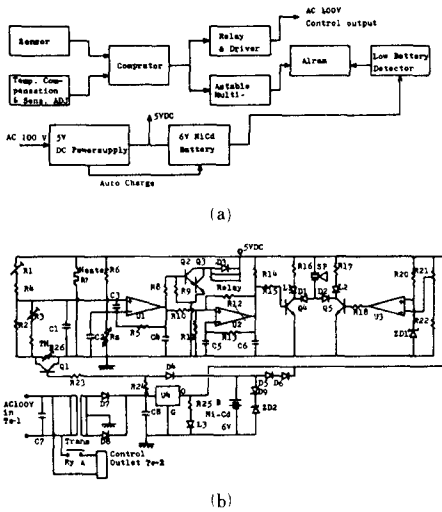


그림 14. (a) 가스警報裝置의 系統圖
 (b) 가스警報裝置의 回路圖
Fig. 14. (a) Block diagram of gas alarm system.
 (b) Circuit diagram of gas alarm system.

5,000ppm에서 16.4정도의 컨덕턴스변화를 보였으며 CO가스농도에 대해서 安定된 特性을 보였다. 應答時間은 素子の 動作溫度가 80℃에서 약 15秒, 20℃에서 약 2分정도였다. 製造된 素子は CO가스의 選擇性이 높음을 알 수 있었고 疏水性 실리카를 添加시킴으로써 濕度에 대한 영향을 줄일 수 있었다. 또한 이 素子를 利用하여 가스를 檢知할 수 있는 警報裝置를 製作하였다.

參 考 文 獻

[1] N. Taguchi, *U.S. Patent*, 3, pp. 695-848, 1972.
 [2] M. Nitta and M. Haradome, "Thick-film CO gas sensors", *IEEE Trans.*, vol. ED-26, no. 3, pp. 247-249, March, 1979.
 [3] G. Advani and A. Jordan, "Thin films of SnO₂ as solid state gas sensors", *J. of Elect. Materials*, vol. 9, no. 1, pp. 29-49, 1980.
 [4] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 283-289, 1983.

[5] H. Windischmann and P. Mark, "A model for the operation of a thin-film SnO_x conductance-modulation carbon monoxide sensor", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 4, pp. 627-623, 1979.
 [6] D.J. Leary, J.O. Barnes and A.G. Jordan, "Calculation of carrier concentration in polycrystalline films as a function of surface acceptor state density", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 6, pp. 1382-1386, 1982.
 [7] S. Strässler and A. Reis, "Simple model for n-type metal oxide gas sensors", *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 465-472, 1983.
 [8] H. Yanagida et al., "Gas sensing characteristics of porous zinc oxide ceramics with and without platinum catalyst", *Proc. of Int. Meeting on Chemical Sensors*, vol. 19, no. 22, pp. 95-100, Sept., 1983.
 [9] 金淙澤, 朴斗善, "실란 誘導體 및 알코올로 處理한 실리카의 吸着特性", 慶北工大 研究誌, 第 11輯, pp. 1~17, 1982年.
 [10] 李德東 등, "半導體 가스檢知素子の 製造 및 그 電氣的 特性", 電子工學會誌, 第15卷 第5號, pp. 46~50, 1976年.
 [11] C.G. Fonstad and R.H. Rediker, "Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, no. 7, pp. 2911-2918, 1971.
 [12] J.S. Choi and C.H. Yo, "Study on non-stoichiometric composition of zinc oxide", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 37, pp. 1149-1151, 1976.
 [13] R. Cooper and G. Advani, "Gas sensing mechanisms in SnO₂ thin films", *J. Elec. Materials*, vol. 10, no. 3, pp. 455-472, 1981.
 [14] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramic*. Wiley New York, pp. 583-603, 1976.
 [15] B.C. Sales et al., "The oxidation and CO reduction kinetics of platinum surface", *Surface Science*, vol. 112, pp. 272-280, 1981.
 [16] 金文一, 李東熙, 粉末冶金·燒結機構, 漬文閣, pp. 102-107, 1981.